

ELECTROLESS PLATING METHOD**Publication number:** JP5214547**Publication date:** 1993-08-24**Inventor:** TSUCHIYA MASAO**Applicant:** SONY CORP**Classification:****- international:** C23C18/18; C23C18/28; G11B7/26; C23C18/18;
C23C18/20; G11B7/26; (IPC1-7): C23C18/18; G11B7/26**- European:****Application number:** JP19920042082 19920131**Priority number(s):** JP19920042082 19920131**Report a data error here****Abstract of JP5214547**

PURPOSE: To deposit a uniform metallic film on the surface of a photo-resist by treating the photo-resist surface with a soln. of specified compds., then making a catalyst adsorbed on the surface and dipping the photo-resist in an electroless plating bath. **CONSTITUTION:** A substrate coated with a photo-resist is dip-coated by using a soln. of the compd. having a structure shown by formula I. In formula I, R is a 1 or more than 1C, preferably 8 to 20C alkyl group or an alkyl group having an aromatic group, and n is ≥ 1 or preferably 2 to 5. The coated substrate is then treated with a tin-palladium activator to make a catalyst adsorbed on the photo-resist surface. The resulting substrate is then dipped in a electroless plating bath to deposit a metallic film of Ni, etc., on the photo-resist surface. A propylene oxide or ethylene oxide-propylene oxide copolymer-containing compound shown by formula II instead of ethylene oxide in the structure of the compd. of formula I is also available for dip-coating the substrate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-214547

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 8 月 24 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/18				
G 1 1 B 7/26	5 0 1	7215-5D		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平4-42082

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 1 月 31 日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(72) 発明者 土谷 雅夫

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ
ー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 光男

(54) 【発明の名称】 無電解めっき方法

(57) 【要約】

【目的】 均一な無電解めっきを施す為に有効な前処理方法の提供を目的とする。

【構成】 予めポジ型フォトリソグレイスを塗布した基体の表面に無電解めっきを施す場合、該フォトリソグレイス表面を特定の化合物例えば N-ポリオキシアルキルアルキルアミドの溶液で前処理する。続いて、錫-パラジウム系活性剤で処理し該フォトリソグレイス表面に触媒を吸着させる。しかる後、無電解めっき浴に浸漬し、該フォトリソグレイス表面に金属皮膜を析出させる。

1

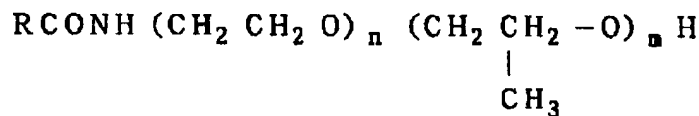
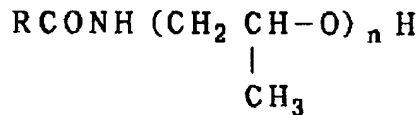
2

【特許請求の範囲】

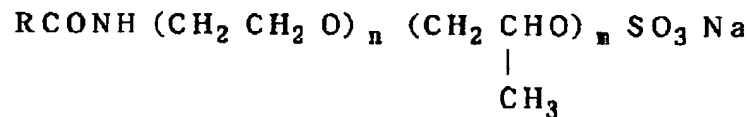
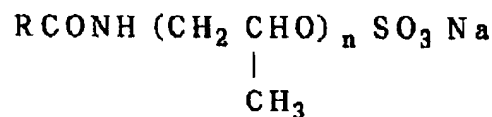
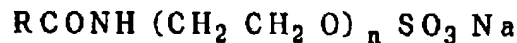
【請求項1】 予めポジ型フォトレジストを塗布した基体の表面に無電解めっきを施す方法であって、該フォトレジスト表面を以下に示す構造式を有する化合物の内から選ばれた1つ又は複数の化合物の溶液で前処理した後、錫-パラジウム系活性剤で処理し該フォトレジスト表面に触媒を吸着させ、しかる後無電解めっき浴に浸漬し、該フォトレジスト表面に金属被膜を析出させる事を特徴とする無電解めっき方法。(1)

【化1】 $\text{RCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

*10

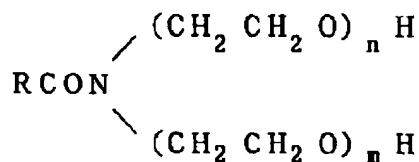


(3) 上記(1)又は(2)の構造式中アルキルオキシ ※構造式を有する化合物。
イドに付随している水素をスルホン基に置換した次の※20 【化3】



(4)

【化4】



の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望まし

*の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望ましくは8以上20以下のアルキル基、又は芳香族基を有するアルキル基であり、nは1以上望ましくは2~5の数である。

(2) 上記(1)の構造式中エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体を用いた次の構造式を有する化合物。

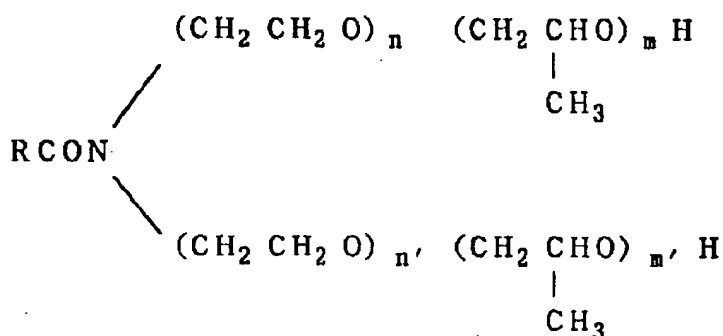
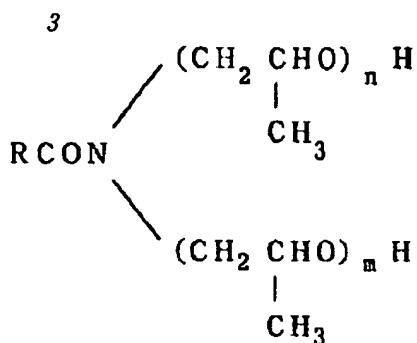
【化2】

くは8~20のアルキル基もしくは芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

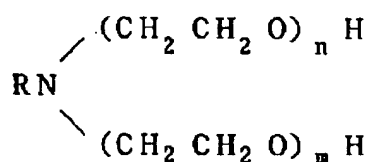
(5) 上記(4)の構造式中エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシドもしくはエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体を用いた次の構造式を有する化合物。

【化5】

(3)



(6)
【化6】

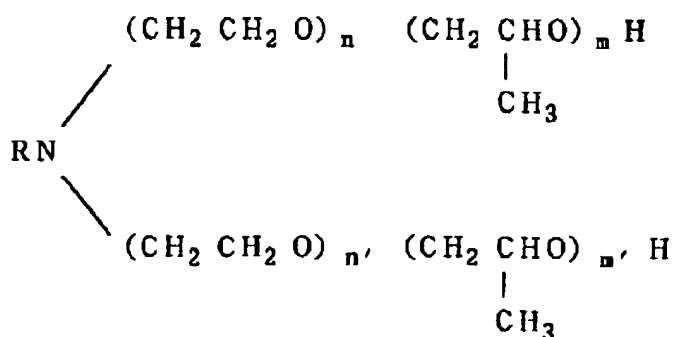
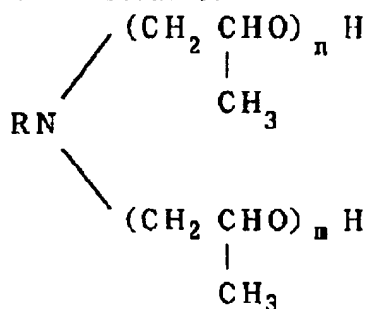


*くは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

(7) 上記(6)の構造式中エチレンオキシドの代りにプロピレンオキシド又はエチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体を用いた次の構造式を有する化合物。

【化7】

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望まし*



(8)
【化8】 $\text{R}_1 \text{CONR}_2 \text{R}_3$

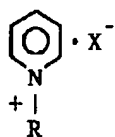
の構造式を有する化合物。但し $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は炭素数1以上50上のアルキル基である。

5

6

(9) ピリジニウムハライドの構造式を有する化合物。

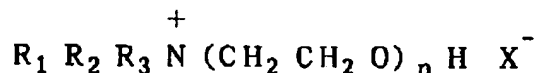
【化9】



但し、Rは炭素数1以上のアルキル基である。

(10)

【化10】



なる構造式を有する化合物。但しR₁ ~ R₃ は炭素数1以上のアルキル基であり、nは1以上の数であり、Xはハロゲンである。

* (11)

【化11】 R₁ NH (CH₂)_n - Si (R₂ O)₃

なる構造式を有する化合物。但しR₁ は水素又はアミノ基を有するアルキル基であり、R₂ は炭素数1以上望ましくは1又は2のアルキル基であり、nは1以上の数である。

(12)

【化12】

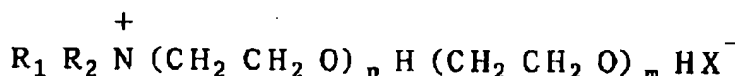
RNH (CH₂)_n . Si (CH₃)₃ . (CH₃ O)₃

10 なる構造式を有する化合物。但しRは水素もしくはアミノ基を有するアルキル基であり、nは1もしくは2の数であり、mはnが1の時は2又nが2の時は1となる数である。

(13)

【化13】

*

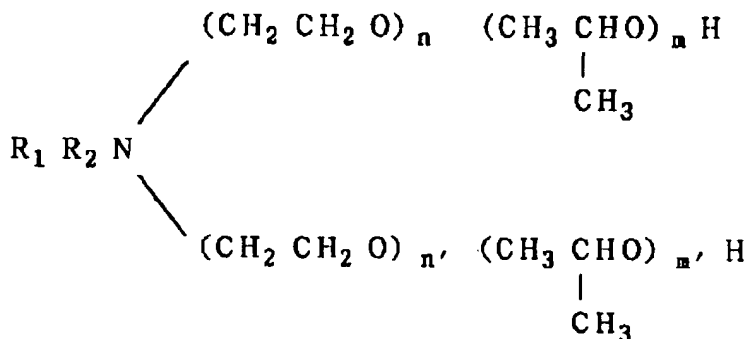
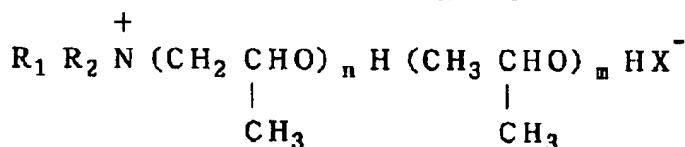


なる構造式を有する化合物。但しR₁ 及びR₂ は炭素数1以上のアルキル基又は芳香族基であり、Xはハロゲンであり、n及びmは1以上の数である。

20 ※代りにプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次の構造式を有する化合物。

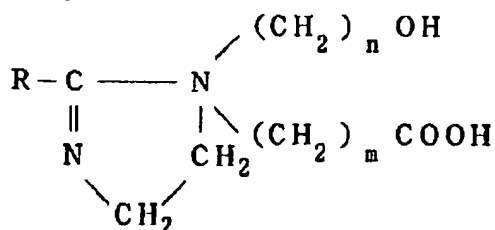
(14) 上記 (13) の構造式中エチレンオキサイドの※

【化14】



(15) ベンザルコニウムベタインの構造式を有する化合物。

【化15】



但しRは炭素数1以上望ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

(16)

【化16】 RNH (CH₂)_n . NH₂

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

(17)

50 【化17】 RPO₄ H

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望ましくは8～20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基である。

(18)

【化18】 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{PO}_2\text{H}$

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望ましくは8～20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

(19)

【化19】 $\{\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\}_2\text{PO}_2\text{H}$

の構造式を有する化合物。但しRは炭素数1以上望ましくは8～20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無電解めっき方法に関し、例えば所定のパターンを有するポジ型フォトレジスト膜が形成されている基体に対して無電解ニッケルメッキを施す方法に関する。より詳しくは、無電解めっき処理に先立ち行なわれる前処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 無電解めっき法は、陰極表面における金属の電気化学的な還元反応に基く電解めっきと異なり、溶液中に含まれている還元剤によって金属イオンを還元する事により、被めっき体の表面に自己触媒的に金属もしくは合金を析出させる方法である。

【0003】 この無電解めっき法は適当な触媒を吸着させる事により絶縁物の表面にも金属を析出させる事ができ、様々な技術分野に適用されている。例えば、プリント回路における回路パターンの形成やスルーホールめっき、ハードディスク用アルミニウム系基板上における非磁性下地膜の形成、コンピュータ筐体の電磁波シールド等に応用されている。

【0004】 特に、光ディスクを製造する為の原盤（スタンパ）作製も、有力な適用分野の1つである。光ディスクの一般的な原盤作製工程においては、まず研磨したガラス板等からなる基板の上にフォトレジストを塗布し、レーザ光の選択照射及び現像により信号ビットやガイド溝等の所定のパターンを有するフォトレジスト層を形成する。続いて、導体化処理及び電鍍処理を経てメタルマスタを作製する。このメタルマスタを直接射出成形機にセットしスタンパとして使用する事ができる。無電解めっき法は上述した導体化処理に適用されており、非導電性のフォトレジスト層の表面に金属被膜を形成して導電性を付与し、電鍍処理を可能としている。

【0005】 無電解めっき法により析出され得る金属としては銀、銅及びニッケル等の幾つかの種類が知られている。例えば、上述した光ディスクの原盤作製工程における導体化処理においては、ピンホール等の欠陥が少なく硬度の大きな金属被膜が得られるニッケルが有効であ

る。

【0006】 ところで、一般に非金属の表面に無電解めっき法により金属被膜を形成するには、その前処理として表面に金属の析出反応の開始点となる触媒を吸着させておき、これを核として金属を析出させる方法が取られる。所謂活性化処理である。従って、触媒をいかに吸着させるかという事が無電解めっきの前処理として最重要事項となる。

【0007】

10 【発明が解決しようとする課題】 例えばニッケル等を析出させる場合、上述した触媒としてはパラジウムのコロイドを吸着させるのが一般的である。近年、このパラジウムの核を吸着させる為錫とパラジウムの両者を含む溶液、所謂キャタリストと呼ばれる錫-パラジウム系活性剤が使用されている。このキャタリスト中では、パラジウムは錫イオンの保護コロイドに被覆された状態で存在しており沈殿物を生じにくいという利点がある。

20 【0008】 しかしながら、このキャタリストを用いればどのような表面でも活性化できるという訳ではない。例えば、ABS樹脂の射出成形品の場合、このままではパラジウムのコロイドは吸着しにくいので、硫酸-クロム酸混合液等でその表面を軽くエッチングする必要がある。このエッチング処理により非常に微細な凹凸が表面に生じ触媒の吸着性が改善される。

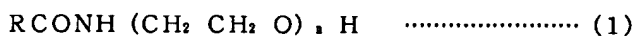
30 【0009】 又、前述した光ディスクの原盤作製工程においても、ポジ型フォトレジスト層の表面に何の処理も施さない場合には、例え前述した錫-パラジウム系活性剤を施しても表面への触媒の吸着量が少なく、全面均一な金属被膜を得る事は困難である。この為、上述した硫酸-クロム酸混合液を用いたエッチング処理を施す事も考えられる。しかしながら、ポジ型フォトレジストの耐薬品性は一般にそれ程強くない為、容易に剥離したり溶解して均一なエッチングは困難である。加えて、光ディスクの原盤作製に用いられるフォトレジストあるいは半導体製造に用いられるフォトレジストは非常に微細なパターンを有しており、エッチング処理を施すとこの微細パターンが損傷する恐れがあり好ましくない。

40 【0010】 従って、フォトレジスト表面に上述した損傷等を与えずに触媒の吸着を容易にする為の前処理あるいは表面改質処理が重要であり、本発明はその為に有効な手段を提供する事を目的とする。

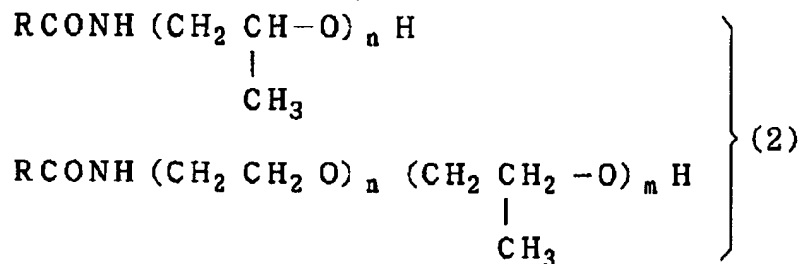
【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は上述した目的を達成する為に検討を行なった結果、ポジ型フォトレジストの表面を特定の分子構造を有する化合物を含む溶液で前処理する事により、ポジ型フォトレジストの表面にも錫-パラジウム系活性剤による活性化を容易に行なう事ができ、均一な無電解めっきが可能になる事を見出した。本発明にかかる無電解めっきの前処理方法はこの知見に基いて提案されたものである。即ち、予め所定の

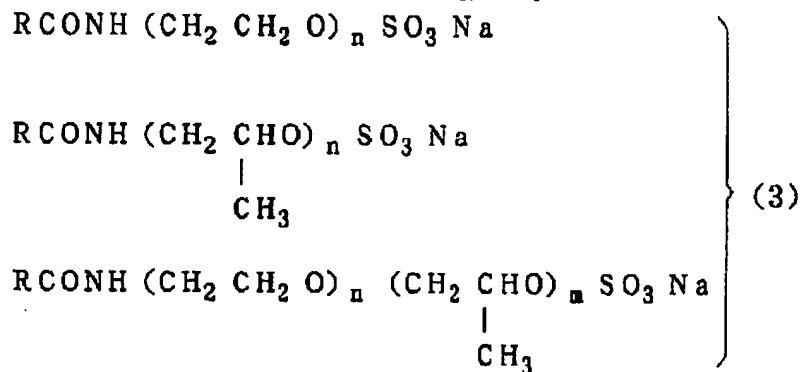
パタンが形成されたポジ型フォトレジストの表面を以下に列挙する化合物の内の少なくとも1つを含む溶液中に浸漬し、又はスプレー等の方法で塗布した後水洗する。引き続き、塩酸を主成分とする錫-パラジウム系活性剤又は食塩を主成分とする錫-パラジウム系活性剤で処理し水洗する。さらに、所定の酸又はアルカリで当該表面を処理し不要の錫分を除いた後、無電解めっき浴槽に前述したフォトレジストの形成された基板を浸漬し、金属被膜を均一に析出する事の特徴とするものである。 *



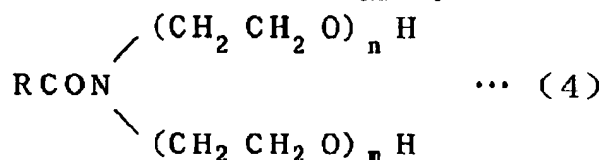
【0014】(2) 上記の化学式1中、エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次の化※



【0015】(3) 上記の化学式1又は化学式2において、アルキルオキサイドに付随している水素をスルホン基に置換した次の化学式3で表わされる化合物がポリオキ★



【0016】(4) 次の化学式4で表わされる構造を有する化合物NNビスポリオキシアルキルアルキルアミドを用いる事もできる。但し、Rは炭素数1以上望ましく☆



【0017】(5) 上記の化学式4中、エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイドもしくはエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次

*【0012】上述した前処理あるいは表面改質処理に適した化合物は19種類程あり以下に列挙する。

【0013】(1) まず第1に次の化学式1で表わされる構造を有する化合物N-ポリオキシアルキルアルキルアミドが挙げられる。但し、化学式1中Rは炭素数1以上望ましくは8以上20以下のアルキル基、又は芳香族基を有するアルキル基であり、nは1以上望ましくは2～5の数である。

【化20】

※学式2で表わされ化合物も有用である。

【化21】

★シアルキルアルキルアミドサルフォネートを用いる事もできる。

【化22】

☆は8～20のアルキル基もしくは芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

【化23】

の化学式5で表わされる化合物を用いる事もできる。

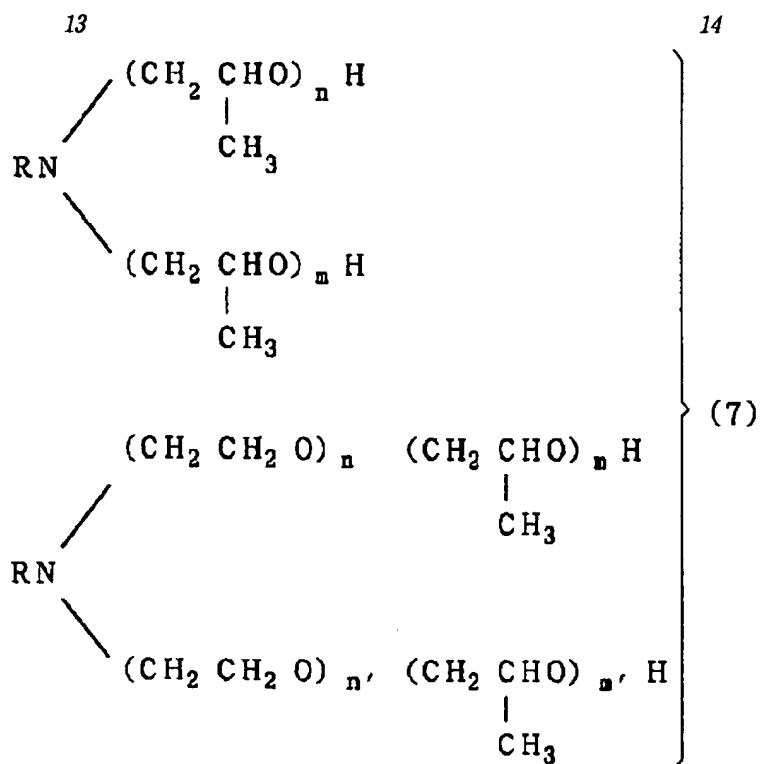
【化24】



【化25】



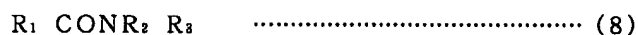
【化26】



【0020】(8) 次の化学式8で表わされる構造を有する化合物NNジアルキルアルキルアミドを用いる事ができる。但し、 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1以上のアルキル基*

*である。

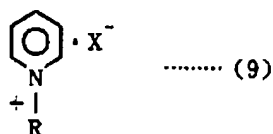
【化27】



【0021】(9) 次に示す化学式9で表わされる構造を有する化合物アルキルピリジニウムハライドを用いる事ができる。但し、Rは炭素数1以上のアルキル基である。

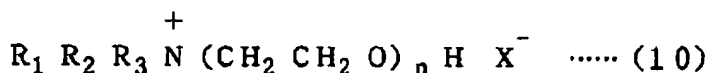
※【0022】(10) 次の化学式10で表わされる構造を有する化合物トリアルキルポリオキシアルキルアミンハライドを用いる事ができる。但し、 $R_1 \sim R_3$ は炭素数1以上のアルキル基であり、nは1以上の数であり、Xはハロゲンである。

【化28】



30 【化29】

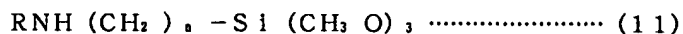
※



【0023】(11) 次の化学式11で表わされる構造を有する化合物アミノアルキルシランを用いる事ができる。但し、Rは水素又はアミノ基を有するアルキル基で★40

★あり、nは1以上の数である。

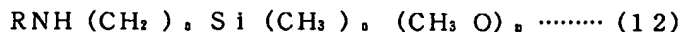
【化30】



【0024】(12) 次の化学式12で表わされる構造を有する化合物を用いる事ができる。但し、化学式12中Rは水素もしくはアミノ基を有するアルキル基であ☆

☆あり、nは1もしくは2の数であり、mはnが1の時は2又nが2の時は1となる数である。

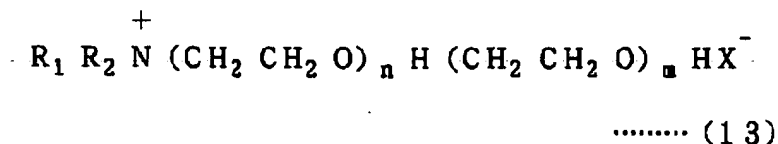
【化31】



【0025】(13) 次の化学式13で表わされる構造を有する化合物NNビスポリオキシアルキルNNジアルキルアミンハライドを用いる事ができる。但し、化学式13中、 R_1 及び R_2 は炭素数1以上のアルキル基又は

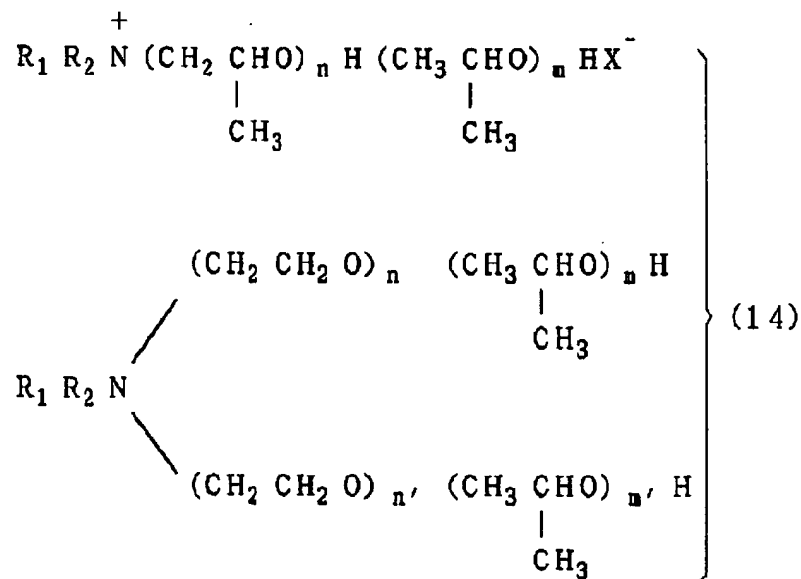
芳香族基であり、Xはハロゲンであり、n及びmは1以上の数である。

【化32】



【0026】(14)上記の化学式13中、エチレンオキサイドの代りにプロピレンオキサイド又はエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合体を用いた次*

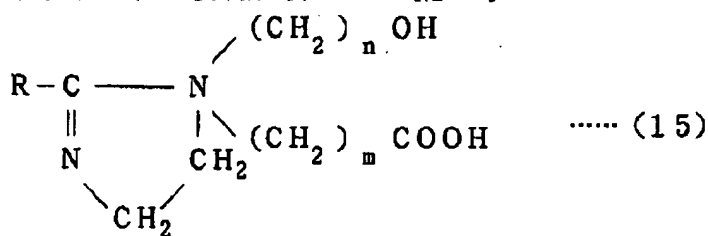
*の化学式14で表わされる化合物を用いる事もできる。
【化33】



【0027】（15）次の化学式15で表わされる構造を有する化合物アルキルベンザルコニウムベタインを用いる事ができる。但し、化学式15中Rは炭素数1以上※

※望ましくは8~20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、n及びmは1以上の数である。

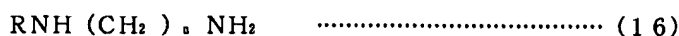
【化34】



【0028】(16) 次の化学式16で表わされる構造を有する化合物Nアルキルアルキルジアミンを用いる事ができる。但し、化学式16中Rは炭素数1以上のアル★

★キル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

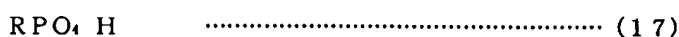
【化 3 5】



【0029】（17）次の化学式17で表わされる構造を有する化合物アルキルリン酸エステルを用いる事ができる。但し、Rは炭素数1以上望ましくは8～20のア☆

40☆ルキル基又は芳香族基を含むアルキル基である。

【化36】



【0030】(18) 次の化学式18で表わされる構造を有する化合物アルコキシポリオキシアルキルリン酸エステルを用いる事ができる。但し、Rは炭素数1以上望◆

◆ましくは8～20のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、nは1以上の数である。

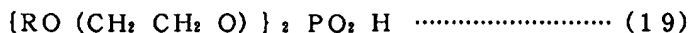
【化37】



【0031】(19)最後に、次の化学式19で表わされる構造を有する化合物ビスアルコキシポリオキシアルキルリン酸エステルを用いる事ができる。但し、Rは炭

素数 1 以上望ましくは 8~20 のアルキル基又は芳香族基を含むアルキル基であり、n は 1 以上の数である。

【化38】



【0032】本発明の理解を容易にする為に、無電解めっき法を具体的に説明する。まず、ポジ型フォトレジストは常法に従ってガラス板又はシリコンウェハ上に塗布された後、選択的に露光及び現像され、所定のボタンを有するポジ型フォトレジスト層が形成される。このフォトレジスト被膜表面は、このままでは上述の様に錫-パラジウム系の活性剤を吸着しにくいので、本発明では上記に列挙した化合物をフォトレジスト表面に前処理として吸着させる。この前処理は上記に列挙した化合物の1種類を単独で使用しても良いし、あるいは数種類の化合物を混合して使用しても良い。使用時には上記に列挙した化合物を0.001%~2%程度含む水溶液を調整する。あるいは、一部の化合物を用いる場合、エチルアルコール又はイソプロピルアルコール等の水と任意に混合する有機溶剤を多くとも20%程度含む水溶液を調整する。この様に調整された水溶液中に被めっき物を浸漬する。あるいは、該水溶液をフォトレジスト表面に吹き付ける様にしても良い。この処理に要する時間は濃度や温度等に依存するので一定ではない。しかしながら、数秒ないし数分で十分な効果が得られる様条件を設定する事が実用的である。濃度が薄すぎる場合、多くの化合物では錫-パラジウム系活性剤の触媒を均一に吸着させるだけの表面改質効果が得られない。又、得られるとしても非常に長時間を要し実用的ではない。又、濃度が高すぎる場合には、化合物によって沈澱やミセル化を起しやはり実用的ではない。なお、エチルアルコールやイソプロピルアルコールの添加は特定の化合物を水に溶解させる為に用いられるものである。しかしながら、上述した濃度範囲0.001%~2%は本発明の技術的範囲を限定するものではなく、浸漬時間、液温、化合物の種類等によりその範囲は広くもなり狭くもなるものである。上記範囲は単に実用的な数値を例示したにすぎない。

【0033】先に列挙された化合物の溶液で前処理を施されたフォトレジスト表面は水洗により過剰の化合物溶液が除去された後、常法に従って錫-パラジウム系活性剤による活性化処理を経た後、無電解めっき浴槽に浸漬される。この結果、フォトレジスト表面に均一に無電解めっきが施される。なお、ここで用いられた活性剤としては、塩酸を主成分の1つとする錫-パラジウム系でも良く、あるいは食塩を主成分の1つとする錫-パラジウム系活性剤でも良く、特に限定されるものではない。なお、活性化処理を施した後、一般に酸又はアルカリ等からなる促進剤又はアクセラレータを用いた後処理が行なわれ、不要の錫が除去される。この促進剤も特に限定されるものではなく、市販品や、硫酸、塩酸、水酸化ナトリウム等から適当に選択する事ができる。加えて、錫-パラジウム系活性剤あるいはキャタリストに代えて、塩化第1錫溶液と塩化パラジウム溶液を各々独立に用いて活性化処理を行なっても良い。

【0034】

【作用】本発明において前処理用に用いられる先に列挙した化合物は何れも表面改質処理に適した界面活性剤である。これらの化合物は非導電性物質の表面に強く吸着する性質を有している。従って、かかる界面活性剤は本発明において被めっき体となる基体、即ち予め所定のボタンを有するポジ型フォトレジスト層が形成された基体上にも良好に吸着する。この様に界面活性剤が吸着された基体の表面は、錫-パラジウム系活性剤に対する親和性が高められた状態となり、錫イオンの保護コロイドに被覆されたパラジウムを保持する事ができる様になる。この事により、最終的に上記保護コロイドが酸もしくはアルカリにより除去されても、パラジウムが安定に基体上に保持され、適当な還元剤の存在下でこれを核とした金属例えばニッケルの析出が可能となる。

【0035】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を実験結果に基づいて詳細に説明する。

【0036】(実施例1) 本実施例は、本発明を光ディスク製造用のスタンプの作製に適用したものであり、ポジ型フォトレジスト材料としてヘキスト社製、商品名AZ-1350を使用した。このフォトレジスト材料はナフトキノンジアジド系であり、フェノール系樹脂と光分解性化合物であるナフトキノンジアジドとを主成分とする。

【0037】まず、研磨した3.6cm径のディスク状ガラス基板に、上記のポジ型フォトレジストAZ-1350を塗布し乾燥した後、選択露光及び現像により所定のボタンを有するポジ型フォトレジスト層を形成した。

【0038】次に、前処理用の水溶液を調整した。本実施例では、 $C_{12}H_{25}CON(CH_2CH_2O)_nH(C_6H_5)_m$ (但しn及びmは0ではなく合計が5に等しい)を用い、1リットル当たり1グラムの割合で溶解した水溶液を作製した。この化合物は先に列挙した化学式4で表わされる化合物を代表するものである。ポジ型フォトレジストを塗布した基板を1分間室温でこの水溶液に浸漬し得た後、流水洗浄を行なって過剰な界面活性剤分子を除去した。この処理により、フォトレジスト表面は均一に上記化合物あるいは界面活性剤の分子が吸着した状態になった。

【0039】次に、この基板を濃厚溶液状の錫-パラジウム系活性剤(シブレー社製、商品名キャタリスト9F)1部を濃塩酸1部と純水5部により希釈した混合液中に室温で1分間浸漬し、流水洗浄を行なった。

【0040】さらに、上記錫イオンの保護コロイドを除去してパラジウムのみをフォトレジスト表面に吸着させる為に、酸促進剤(シブレー社製、商品名アクセラレータ19)1部を純水5部で希釈した混合液中に室温で30秒浸漬し、流水洗浄を行なった。ここで、上記錫-パ

ラジウム系活性剤はポジ型フォトレジスト層に弾かれる事なく、表面全体に渡って均一に付着し、続く酸促進剤処理により均一にパラジウムが吸着した状態になった。

【0041】かかる基板を、無電解ニッケルめっき液（シプレー社製、商品名ニボジット468）を満しためっき浴槽中（浴温35～40℃）に1分間浸漬した。これにより、ポジ型フォトレジスト層の表面も含めて基板表面には厚さ0.03～0.3μmのニッケル被膜が均一に析出した。このニッケル被膜はその後の電鍍工程においても剥離する事はなかった。

【0042】（実施例2）ポジ型フォトレジスト材料として東京応化社製、商品名OFPR-800を使用した他は、上述の実施例1と同様にサンプルを作製した。この場合にも良好なニッケル被膜が得られた。

【0043】（実施例3）上述した実施例1において用いられたシプレー社製のカタリスト9Fとアクセレータ19の代りに奥野製薬工業（株）製の食塩タイプ錫-パラジウム系活性剤を用いても同じ効果が得られた。具体的には、カタリスト9Fの代りに奥野製薬工業のOPC-80カタリストM50mlと食塩250gを水で希釈し1リットルにした水溶液に基板を2分間浸漬し水洗した。続いて、シプレー社製のアクセレータ19の代りに、奥野製薬工業のOPC555アクセレータMの水溶液に1分間浸漬した。この水溶液の濃度は純水

1リットル当たりアクセレータを100ml溶解したものである。水洗後、上述した無電解ニッケルめっき液ニボジット468に40℃で1分間浸漬したところ均一なニッケル被膜を得る事ができた。

【0044】（実施例4）前処理に用いられた化合物水溶液の濃度を0.01g/リットルに下げ且つ浸漬時間を10分間に延長した他、条件を実施例1と同一にしてサンプルを作製した。この場合にもフォトレジスト上に均一なニッケル被膜を形成する事ができた。

10 【0045】（実施例5）次に、以下の表1の左欄に列挙する前処理用化合物について、実施例1と同様の処理を行ないサンプルを作製した。何れの化合物を用いた場合にも、最終的にフォトレジスト層上には均一なニッケル被膜が形成できた。なお表1中、左欄の具体的な化合物が各々代表する先に列挙した化合物群に対応する構造を化学式番号として右欄に表示しておく。代表した具体的な化合物に限られず、先に列挙した化合物群に含まれる物質は全て有効な表面改質機能を備えている。なお、この表1に具体的に挙げなかった化合物についても、先
20 に列挙した化学式1ないし19で表わされる構造を有するものは全て優れた表面改質機能を備えている事が実験結果により明らかになった。

【表1】

化学式 8	NNジメチルアクリルアミド
化学式 9	セチルピリジニウムクロライド
化学式 10	塩化コリン
化学式 11	N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン
化学式 12	γ-アミノプロピルジメチルトリメトキシシラン
化学式 6	$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH$ $n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=2 \sim 5$
化学式 13	$C_{12}H_{25}(CH_3)N^+(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH \cdot Cl^-$ $n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=5$
化学式 15	$C_{12}H_{25}C \begin{array}{c} \diagup \\ N-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} (CH_2)_nOH \\ (CH_2)_mCOONa \end{array}$ $n=2$ $m=1$
化学式 16	$C_{12}H_{25}NHCH_3H_6NH_2$
化学式 3	$C_{12}H_{25}CONH(C_2H_4O)_nSO_3Na$ $n=2$
化学式 17	$C_8H_{17}PO_4K$
化学式 18	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nPO_3Na_2$ $n=2$
化学式 19	$(C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_n)_2PO_2Na$ $n=2$ $m=2$

【0046】（実施例6）以下の表2に示す化合物2点 *実施例1と同様の処理を行なったところ、フォトレジスについて、それぞれ1gをイソプロピルアルコール20 ト層の上に均一なニッケル被膜が得られた。gに溶かした後純水1リットルに加えた水溶液を用いて*40 【表2】

$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mH$	$n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=2 \sim 5$
$C_{12}H_{25}N^+(CH_2CH_2O)_nH(CH_2CH_2O)_mHX^-$	$n \neq 0$ $m \neq 0$ $n+m=5$

【0047】（比較例）いかなる界面活性剤も使用せず 基板の露出部にはニッケル被膜が形成されたものの、ポに、上述の実施例1と同様の実験を行なったが、ガラス 50 ジ型フォトレジスト層の表面には全くニッケル被膜が形

成されなかった。さらに、錫-パラジウム系活性剤（シプレー社製、商品名キャタリスト9F）の濃度を実施例の2倍及び3倍とした場合、濃塩酸の濃度を実施例1の2倍とした場合、及び無電解ニッケルめっき液（シプレー社製、商品名ニボジット468）の濃度を実施例1の2倍とした場合についてそれぞれ同様の実験を行なったが、何れの場合にもポジ型フォトレジスト層の表面にはニッケル被膜が全く形成されなかった。従って、上述の様なポジ型フォトレジスト層を有する基板の表面に均一な無電解ニッケルめっきを行なう為には、界面活性剤に
10

【0048】なお、以上の各実施例及び比較例においては、光ディスク製造用のスタンプの作製を前提とした説明を行なったが、本発明はこれに限定されるものではな

く、ポジ型フォトレジスト層上に無電解めっきを施す方法として広く適用され得るものである。金属被覆もニッケルに限られるものではなく他にも適用可能である。

【0049】

【発明の効果】以上の説明からも明らかな様に、本発明の無電解めっき方法を適用すれば、予め所定のボタンに形成されたポジ型フォトレジスト層を有する基板上に均一な無電解めっきを施す事ができる。しかも、本発明は安価な設備にて生産性良く、高い信頼性をもって実施する事が可能である。本発明を例えば光ディスク製造用のスタンプの作製に適用すれば、信号ビット等の微細なボタンを忠実に反映した信頼性の高いスタンプを経済的に作製する事ができるという効果がある。